

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-167110

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 21/064
C 04 B 31/16
35/58

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7508-4G
6375-4G
7412-4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月26日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 触媒の不存在下に粉末六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素を製造する方法

アメリカ合衆国オハイオ州4308
1ウエスター・ヴィル・カレッジ・クレスト・ロード641

⑮ 特 願 昭55-53467

⑯ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

⑮ 出 願 昭55(1980)4月22日

優先権主張 ⑮ 1979年6月11日 ⑯ 米国(US)
⑰ 47656

アメリカ合衆国12305ニューヨーク州スケネクタディ・リバーロード1番

⑮ 発 明 者 フランシス・レイモンド・コリガン

⑯ 代 理 人 弁理士 安達光雄 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

(2)

明 細 書

1. 発明の名称 触媒の不存在下に粉末六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素を製造する方法

2. 特許請求の範囲

1. (i) 55～80キロバールの圧力で、
(ii) 1600℃～再変換温度の温度で、
(iii) 六方晶窒化硼素を立方晶窒化硼素に変換し、立方晶窒化硼素を焼結させるのに十分な時間、および
(iv) 立方晶窒化硼素への変換および立方晶窒化硼素の焼結を妨害する不純物の不存在下に、六方晶窒化硼素を高圧・高温に曝すことにならる六方晶窒化硼素から立方晶窒化硼素を製造する方法において、立方晶窒化硼素に変換する前に六方晶窒化硼素の表面から酸化物を除去する予備処理工程を特徴とする方法。

2. 予備処理工程を減圧焼成および不活性雰囲気下での加熱から選択した方法で達成する特許

3. 予備処理工程を、六方晶窒化硼素熱分解範囲の温度で行ない、硼素の被覆を酸化物不含六方晶窒化硼素の表面に発生させる特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。

4. 予備処理工程が

(i) 非反応性容器中で、

(ii) 10^{-5} ～ 10^{-10} mmHgの初期圧力で、

(iii) 約1400～1900℃の温度で、および

(iv) 5分～4時間の間、

六方晶窒化硼素粉末を減圧焼成することからなり、高圧・高温工程の条件が

(i) 65～75キロバールの圧力、

(ii) 2000～2300℃の温度、および

(iii) 約8分の時間

であり、更に高圧・高温変換後立方晶窒化硼素粉末を回収することを含む特許請求の範囲第1項～第3項の何れか一つに記載の方法。

5. 高圧・高温工程を、炭素管、炭素管内で同心的に配置した遮熱金属スリーブであつて、耐

ブによつて限定されたシリンダー内でその対向端に配置された熱絶縁体である耐火材料から作られたプラグ；端プラグに隣接しシリンダー内に配置された耐火金属から作られた格円板；遮蔽金属円板に隣接しシリンダー内に配置された炭素プラグ；および炭素プラグおよび遮蔽金属管によつて限定された中心キャビティ内に配置した六方晶窒化硼素からなる反応セル中に行なう特許請求の範囲第1項～第4項の何れか一つに記載の方法。

6. 高圧・高温工程前に遮蔽金属スリーブ中で六方晶窒化硼素試料を予備圧縮することを更に含む特許請求の範囲第1項～第4項の何れか一つに記載の方法。

7. 高圧・高温工程でグラファイトを六方晶窒化硼素と混合する特許請求の範囲第1項～第4項の何れか一つに記載の方法。

8. 更に回収した立方晶窒化硼素塊体をグラファイトグリットに粉砕することを含む特許請求の範囲第1項～第4項の何れか一つに記載の方法。

15. 特許請求の範囲第14項の研削砥石で研削する高速工具鋼研削方法。

16. 六方晶窒化硼素がグラファイト窒化硼素である特許請求の範囲第4項または第8項記載の方法の製品。

17. 更に単結晶立方晶窒化硼素結晶を5～30容量%の濃度で5～150μの最大寸法範囲を有する単結晶立方晶窒化硼素の成る量と減圧焼成六方晶窒化硼素粉末を混合することを含み、この方法が硼素富含多結晶質立方晶窒化硼素マトリックス中に組み込まれた単結晶立方晶窒化硼素粒子からなる凝結立方晶窒化硼素塊体を生ぜしめる特許請求の範囲第4項または第8項記載の方法。

18. 更に六方晶窒化硼素の製法または立方晶窒化硼素の焼結を妨害しない粉末材料の成る量と減圧焼成六方晶窒化硼素粉末を混合することを含み、この方法が混合物と多結晶質立方晶窒化硼素からなる凝結立方晶窒化硼素塊体を生ぜしめる特許請求の範囲第4項または第8項記載の方法。

法。

9. 六方晶窒化硼素が熱分解窒化硼素である特許請求の範囲第1項～第4項および第8項の何れか一つに記載の方法。

10. 高圧・高温工程を2000～2100℃で行なう特許請求の範囲第1項～第4項、第8項および第9項の何れか一つに記載の方法。

11. 予備処理条件が(i)1580～1615℃の温度および(ii)60～90分の時間である特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 特許請求の範囲第10項または第11項の方法によつて得た熱分解窒化硼素から作った多結晶質立方晶窒化硼素粒子を含み、多結晶質立方晶窒化硼素粒子の粉砕（粒度減少）を含む立方晶窒化硼素グリット。

13. 特許請求の範囲第12項記載の立方晶窒化硼素研削粒子を含有する樹脂結合研削砥石。

14. 立方晶窒化硼素研削粒子がニッケル被覆されている特許請求の範囲第13項記載の樹脂結合研削砥石。

方法。

19. 減圧焼成六方晶窒化硼素と混合する粉末材料が耐火金属である特許請求の範囲第18項記載の方法。

20. 更に製品から耐火金属浸出物を浸出することを含む特許請求の範囲第19項記載の方法。

21. 特許請求の範囲第20項の方法で作った多結晶質立方晶窒化硼素塊体。

22. 六方晶窒化硼素がグラファイト結晶構造を有する特許請求の範囲第17項または第19項記載の方法。

23. 特許請求の範囲第22項の方法で作った凝結立方晶窒化硼素塊体。

24. 特許請求の範囲第21項または第23項に記載した凝結または多結晶質立方晶窒化硼素塊体からなる研削グリット。

25. 特許請求の範囲第24項記載の研削グリットを含有する樹脂結合研削砥石。

26. 研削グリットがニッケル被覆されている特許請求の範囲第25項記載の樹脂結合研削砥石。

27. 特許請求の範囲第28項記載の研削砥石で研削することからなる高速砥工具鋼の研削方法。
28. グラファイト状六方晶型化硼素から作った硼素富含多結晶質立方晶型化硼素のマトリックス中に組み込まれた単結晶酸媒生長立方晶型化硼素または耐火金属粉末粒子から本質的になる結晶立方晶型化硼素研削粒子。
29. 粒子が表面気孔および凹みを有するグラファイト状六方晶型化硼素から作った特許請求の範囲第28項記載の硼素富含多結晶質立方晶型化硼素粒子。
30. 約2000～2100℃の温度で高圧・高温工程で立方晶型化硼素に変換した熱分解型化硼素から作った多結晶質立方晶型化硼素の粒度減少をし、これによつて小さい結晶粒度の多結晶質立方晶型化硼素を得ることによつて作った立方晶型化硼素グリット。

3. 発明の詳細な説明

本発明は立方晶型化硼素の製造法に関する。
この方法は六方晶型化硼素粉末に対する予備処

から六方晶型化硼素へ再変換する温度であると定義される。この温度は型化硼素の状態図において立方晶型化硼素安定帯域から六方晶型化硼素安定帯域を分離する平衡線に沿つて見出される(米国特許第3212852号明細書第6図、第8欄第66行～第9欄第42行参照)。

工程(ii)に対する好ましい時間は2～60分であり、3～10分が更に好ましい。

工程(i)における「粉末」なる語は、普通に粉末と考えられているもののみならず普通粒状と考えられている粒子も含めしめることを意味する。

上記工程(i)は技術分野で称される予備処理工程である。原材料の表面から酸化物を除去する何れの方法(例えば不活性雰囲気下での加熱)も満足できる。

予備処理後六方晶型化硼素を適切な高圧セルに入れ、仕込んだセルを高圧・高温装置中に置く。先づ圧力を、次いで温度を上昇させ、立

型工程および米国特許第2947617号明細書に記載されている装置によつて代換され、当業者に知られている高圧・高温装置の反応帯域組立体における改変を含む。

本発明方法は、

(A)六方晶型化硼素粉末の表面から酸化硼素を除去し、

(B)(i)50～60キロバールの圧力で、

(ii)1600℃～再変換温度の温度で、

制六方晶型化硼素(HBN)を立方晶型化硼素(CBN)へ変換し、CBNを焼結させるに充分な時間、

(iii)立方晶型化硼素への変換および六方晶型化硼素の焼結を助成する不純物の不存在下に工程(A)からの六方晶型化硼素を高圧・高温工程に送して六方晶型化硼素を立方晶型化硼素に変換すること

からなる六方晶型化硼素粉末から立方晶型化硼素を製造する方法として集約される。

再変換温度とは、型化硼素が立方晶結晶構造

に充分な時間所望条件で保つ。次に試料を短時間で加圧下冷却させ、最後に圧力を大気圧まで低下させ、多結晶質立方晶型化硼素の塊体を回収する。高温工程中試料中に外部セル部分から不純物が浸入することに耐えることを確実にするよう高圧セルの設計に注意を払わなければならない。

PBNから得られたCBNをP-CBNと称し、GBNから得られたCBNをG-CBNと称する。

PBNは諸品PBN片を粉砕することによつて行うことができる。粉砕した粉末は更に変換するため個々のメッシュサイズの粒子に篩分けするか或いは篩分けしない状態で変換できる高い縦横比の板状粒子からなる。

好ましい予備処理工程は揮発性不純物、特に表面酸化物汚染(酸化硼素)を除去するためHBN粉末を減圧加熱または焼成することからなる。HBN供給原料粉末の減圧焼成は、表面酸化物汚染のガス脱きに加えて、酸化物を含め粉末粒子の表面に酸化物の薄い被膜を(分解から)

発生させる HBN 熱分解温度範囲で行なう。

発生する遊離表面酸素の量は減圧度、温度、時間および粒度によって決る。前述したドレガーの論文では、温度の関数として窒化硼素についての酸素の分解圧力を与えており、熱分解に必要な減圧/温度条件に対するガイドとして役立つ。 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ mmHg の初期圧力、 $1400 \sim 1900^\circ\text{C}$ 程度の温度およびそれ以上が、適当な時間（5分～4時間）で充分な熱分解を生ぜしめる。これらの範囲内で、 B_2O_3 表面汚染物はガス抜きされ、遊離表面酸素の量の増大は焼成温度および時間の増加と共に生ずる（上記ドレガーの論文参照）。勿論、温度は時間と関連し、高温での処理は低温での処理よりも時間が少なくてすむ。

発生する遊離酸素の相対量は、減圧焼成した粉末の変色から肉眼で推定できる。低焼成温度（ $1500 \sim 1650^\circ\text{C}$ ）で、僅かの量の表面酸素が発生した場合、減圧焼成粉末は明るい赤褐色を有する。色の深さは、高焼成温度（ 1800

られる。この量はグラフアイト状六方晶窒化硼素（GBN）の場合に必要である。

予備処理を行なうに当つては、非反応性容器（炭素、グラフホイル、タンクル等）中の HBN 粉末の成る量を減圧炉中に入れ、減圧下に表面酸化汚染を新発生せ、粉末粒子上に熱分解によって薄い遊離酸素被覆を形成させるに充分な時間加熱する。最大粒子寸法は通常 GBN に対しては約 $0.1 \sim 10 \mu$ であり、PBN に対しては次粒子～約 3.3μ である。

減圧焼成予備処理後、試料を減圧下に冷却させ、減圧炉から取り出し、高圧・高温（HP/HT）装置中に置く反応帯域組立体中に入れる。先づ圧力を次いで温度を上昇させて、変換および焼結が生ずるに充分な時間所望条件で保つ。次に試料を短時間で加圧下冷却させ、最後に圧力を大気圧まで低下させ、多結晶質 CBN の塊体を回収する。

黒色多結晶質塊体への変換は、実験的に $5.5 \sim 70$ キロバールの圧力および約 $1800 \sim$

$\sim 1900^\circ\text{C}$ ）で、粒子が黒色副炭素表面被覆で被覆されるまで、焼成温度または時間の増大と共に増大する。

PBN から得られる変換された材料の種数は減圧焼成工程中発生する遊離酸素の量によつて強く影響を受けることが見出された。ほんの僅かな量の遊離酸素では、多くの粒子界面は変換された材料中で尚区別でき、粉碎後は、米国特許出願第 812283 号の方法で得られる PBN 密塊体（compact）の粉碎から得られる粒子の種類に類似した多くの半透明質色/褐色粒子が得られる。高温焼成 PBN 粉末の変換（過剰の遊離酸素）は、粒子界面の区別ができず、粉碎した粒子は不透明黒色である完全に融合した黒色塊体を生ずる。研削性能も減圧焼成粉末時の遊離酸素の量によつて著しく影響を受ける。

減圧焼成は粉末を大気に再曝露したとき再酸化に対して粉末を慎めるように感じられる。それは減圧焼成中発生する酸素の表面層が HBN の CBN 変換工程を接触作用させることで理論付け

2300°C の温度で減圧焼成した工業的品質の HBN 粉末を用いて得られる。

第 1 図～第 4 図の反応帯域組立体またはセルは、シリンダー状スリーブ 7（第 2 図～第 4 図については 9）の内側（第 2 図～第 4 図については外側）にそれと同心的に配置した炭素管 1（または第 2 図～第 4 図については 8）からなる。シリンダー状スリーブは、高圧・高温工程中試料中に外部セル部分から不純物が侵入するのを防止するためである。スリーブを作る適当な金属は、ジルコニウム、チタン、タンタル、タングステンおよびモリブデンからなる群から選択できる耐火金属である。

炭素管および遮蔽金属スリーブで限定されるシリンダー内に、高温および高圧を受ける（中心キャビティ内で）HBN 4 の試料および他のセル成分を置く。試料は上述した群から選択できる耐火金属から作った遮蔽円板 2 で上下を保護する。炭素のプラグを充填材として遮蔽金属円板と試料の各端間に配置する。

反応帯域組立体の対向端には試料へ圧力を伝達するためのプラグを嵌合させる。プラグは熱絶縁体である耐火材料（例えば溶岩）から作る。第1図において、かかる各プラグは遮蔽金鋼円板に隣接した第一の熱圧縮窒化硼素プラグ5からなり、炭素プラグ6を第一熱圧縮窒化硼素プラグと第二熱圧縮窒化硼素プラグ13の間に配置する。第2図において、端プラグ10は熱圧縮窒化硼素からなる。

別法として、第3図において、金鋼円板およびスリーブのため使用したのと同じ群から選択した耐火金属から作った金属箔ラップ11を熱圧縮窒化硼素端プラグの周りに配置する。ラップは上記プラグの内部端を把持し、圧縮中ラップの放射状膨張をさせて金鋼円板と保護スリーブの間隙を充填する。第4図において、ラップ12は、（第3図における如く完全に被うのではなくて）端プラグの一部のみを被う。第4図における端プラグは、箔が包装され把持される第一熱圧縮窒化硼素プラグ14および第一

プラグとセルの端の間の空間を埋す第二熱圧縮窒化硼素プラグ15からなる。

典型的な市場で入手しうる熱圧縮窒化硼素は、炭素の存在下約1000 psi (6.895キロパスカル)の圧力および2000℃以上の温度で都合の良い形（例えば棒）に熱圧縮した窒化硼素（3～4%）結合剤と混合した窒化硼素粉末を含有する。それはユニオン・カーバイド・コーポレーションより品種HBNの商品名の下で市販されている。

グラフアイトを粒子融合を防ぐためHBN試料と混合するとよい。

保護金属スリーブ中でHBN試料（毛羽立ちうる）を予備圧縮することは好ましい型式の一部である。この予備圧縮は手で圧縮して行なう、適当な圧力は約20000 psi (137.9 MPa)である。

高圧・高温工程に対する好ましい条件は、85～75キロバール、2000～3000℃、圧縮時間8分である。

立方晶窒化硼素は、高圧・高温工程後反応帯域組立体のマトリックスから、(1)端プラグを含むセルの端を破壊して除き、(2)残った材料を硫酸と硝酸（90：10容量比）の混合物と混合し、(3)非溶解固体を水中で洗浄し、(4)固体を硝酸と弗化水素酸（HNO₃対HFの容量比約50/50～90/10）の混合物と混合して残存遮蔽金属、炭素およびガスケット材料を溶解し、(5)CBN固体片の最終水洗をして回収する。

回収したCBN片を粉砕することからCBNグリットが得られる。かかるグリットはまた米国特許出願第812283号密填体（compact）について行なわれる粒度減少操作（例えば粉砕または圧潰）によつて形成できる。

P・CBN型研磨材の砥石試験では、研削に普遍に使用される触媒生長型CBN研磨材に比較して改良された性能を示した。この性能の差はP・CBN粒子と触媒生長研磨材粒子の間の内部構造における差異に主として原因があると信ぜられる。触媒生長研磨材粒子は比較的弱い劈開面

を含有する単結晶である。P・CBN材料は粗い劈開面を含有しない高圧の欠陥構造を有する、この場合微砕生長展開は構造欠陥によつて遅延せしめられ、より強力、強靱な粒子を生ぜしめる。

性能の差はまたP・CBNと触媒生長粒子の間の形態学における差異にも関係している。触媒生長粒子は、この方法の単結晶生長条件によつて決る規則的な平滑な面を有するが、一方P・CBN粒子は処理条件および粉砕条件によつて微視的にも巨視的にも不規則な形態学を有しうる。

P・CBNグリット製造のためHP/HT変換工程を実施するに当つて、P・CBN材料のミクロ構造（組織）はHP/HT工程条件によつて変化する。低処理温度で作ったP・CBNは高圧の欠陥（小さい結晶質の大きさ）構造を有する。処理温度を上昇させると、結晶度は、最高温度で、10μ以上の個々の微結晶が見られるようになるまで発達する。

性能についての内部格子構造の効果を研究す

るため、下記 2 種の P・CBN グリットを試験用に選択した。

- (a) 低温で作った高硬度欠陥／小微結晶の大きさの構造を有する材料 (SCS と命名する)。
(b) 高温で作った大きい微結晶を有する材料 (LCS と命名する)。

前述した BP / HT 変換法で SCS 材料を作りうる処理温度は約 2000 ~ 約 2100 °C である。LCS 材料は約 2100 °C 以上再変換温度までの温度で得られる。

本発明は下記実施例を考えることによつて更に明らかになるであろう、尚これら実施例は純粋に代表例である。実験した高圧・高温試験において、最高温度は予め行なつた第 1 図のセルを用いた電力／温度検査実験から決定した。温度検査実験において、最高温度に達する迄にセルに対し約 3 ~ 4 分かかると判つた。従つて最高温度での時間は報告した加熱時間より約 3 ~ 4 分短いであろう。

実施例 1

い微結晶を有していた (LCS)。

これらの研磨材の全部を約 60 重量 % のニッケルで被覆した。立方晶型化ニッケル粒子にニッケル被覆を付与する方法は当業者によく知られている (英国特許第 1278184 号参照)。

砥石を自動作業用に改良した砥 2 レンシナチ・ミラクロン・ツール・アンド・カッター・グラインダーに嵌合し、M2 工具鋼 (60 ~ 62 ロックウェル C 硬度) に類似した加工物を乾式研削して試験した。機械は 400 BPFM (122 M / 分) の砥石車速度、8 FPM (2.62 M / 分) のテーブル速度、および 0.051 mm (0.002 in) および 0.076 mm (0.003 in) の送りで運転させた。測定は各条件下の研削比および表面仕上りを測定して行なつた。測定結果を下表 1 に示す。

直径 9.525 mm ($3\frac{3}{4}$ in)、厚さ 3.18 mm ($\frac{1}{8}$ in) を有し、市販の CBN 研磨材グリット (ゼネラル・エレクトリック・コムパニーの商標名、ボラゾン II 型) 18.75 容量 % を含有する 11 V・9 フレア型カップ樹脂結合研削砥石を対照例として作つた。P・CBN 密填円板 [直径 13 mm (約 $\frac{1}{2}$ in)、厚さ 1.3 ~ 2 mm (50 ~ 80 ミル)] を衝撃粉碎して得た P・CBN 研磨材グリットを含有する四つの同様の研削砥石を作つた。円板は米国特許出願第 812289 号の方法によつて 65 ~ 70 キロバール、1900 ~ 2500 °C で 3 ~ 10 分間 PBN 板の直接高圧・高温変換で作つた。衝撃粉碎前に、P・CBN 密填体はやすり掛けして密填体表面に接合している材料を除去した。衝撃粉碎後、得られた粉末を篩分けした。

内部格子構造の効果を研究するため、試験用に 2 種の P・CBN グリットを選択した、その一つは低温で作つた小さい微結晶の大きさの構造を有していた (SCS)、他は高温で作つた大き

表 1

砥石番号	結 晶 表 示	メッシュ大きさ	試験結果			
			0.051mm送り		0.076mm送り	
			研削比	表面仕上り(AA)	研削比	表面仕上り(AA)
12866	対 照	60 / 80	148	80	45	70
12838	SCS P-CBN	60 / 80	259	40	90	60
12834	LCS P-CBN	60 / 80	140	55	49	65
12837	SCS P-CBN	80 / 120	354	50	72	67
12835	LCS P-CBN	80 / 120	108	65	32	80

各場合において小さい微結晶材料が最良の性能を示した。

実施例 2

研削性能についての粒子形状の効果を調査するため、実施例 1 に記載した方法に従つて上記 PBN 粉末から作つた小さい微結晶の大きさの一定量の P・CBN (100 / 120 メッシュ) を、主として塊状の (小さい縦横比) 粒子面分と主として平らな (大きい縦横比) 粒子面分 (50 / 50

分級機で行なつた。かかる機械は当業者に知られており、詳細はエフチ・ビー・ダイヤーの論文、インダストリアル・ダイヤモンド・レビュー 1964 年 8 月号第 192 頁の「BMB ナチュラル・ダイヤモンド」に見出すことができる。

実施例 1 に示した装置および条件下に、各加工片について行なつた試験の結果を下表 3 に示す。使用した加工片は表 2 に示す。

表 3

加工片 片銘	結晶名	研削比	0.002mm 送り		仕上り(AA)		仕上り(AA)
			研削比	相対研削比	研削比	相対研削比	
B-11	灰皿	475	1.0	55~60
B-11	P-CBN-BL	145	0.3	80~85
B-11	P-CBN-PL	95	0.2
M-2	灰皿	140	1.0	45~60	1.0	57~67
M-2	P-CBN-BL	440	3.2	30~40	1.2	70~75
M-2	P-CBN-PL	330	2.1	55~65	0.8	25~32
T-15	灰皿	36	1.0	25~41
T-15	P-CBN-BL	148	4.1	35~41
T-15	P-CBN-PL	140	3.9	28~44

BL=板状面分
PL=平面面分

表 2

加工片	組成 (重量%)										硬度 (ロククウェルト)
	C	Mn	Si	Cr	V	W	Mo	Co			
B11、高加工具鋼	0.30 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	0.80 ~ 1.20	4.75 ~ 5.50	0.30 ~ 0.50		1.25 ~ 1.75			53 ~ 55	
M2、高速加工具鋼、セリブテン基	0.78 ~ 0.88	0.20 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	3.75 ~ 4.50	1.60 ~ 2.20	5.50 ~ 6.75	4.50 ~ 5.50			60 ~ 62	
T15、高速加工具鋼、タンゲステン基	1.50 ~ 1.60	0.20 ~ 0.40	0.20 ~ 0.40	4.50 ~ 5.00	4.75 ~ 5.25	12.00 ~ 13.00		4.75 ~ 5.25		60 ~ 62	

特開昭55-167110(7)

各場合において板状面分は平らな面分よりすぐれており、一つを除いて全てにおいて対照例よりも性能が良好であつた。

実施例 3

PBN 結晶材料の大きな大きさの片を粉砕して粉末状にして PBN 粉末とした。既 PBN は珪藻および円板の如き成形成 PBN 品の破片からなつていた。粉砕した粉末は、12メッシュ〜粉塵の大きさの高純度の板状粒子から主としてなつていた。

P-CBN に変換する前に表面酸化物汚染を有する PBN を洗浄するため、粉砕した PBN 粉末を種々な温度で減圧加熱した。タンタル製ボート中に入れた PBN 粉末について多量の減圧焼成実験を行なつた。試料を真空炉中に入れ、減圧を $10^{-6} \sim 10^{-8}$ mmHg まで排気した後、試料を所望温度に所望時間加熱し、減圧下に冷却した。粉末 5~41g を含有する合計 9 個の減圧焼成実験は $1750 \sim 1860^{\circ}\text{C}$ の焼成温度で 80~80 分間行なつた。減圧焼成後、始め白色の PBN 粉末は元素状炭素の黒色版で被覆された。

上記減圧焼成した粉末の一部をそのまま第1図に示した型の高压セルを用いてCBNへのHP/HT変換のため使用した。試料をセル中に入れ、HP/HT装置で65~70キロバール、約2000℃で合計10分間加熱して実験を実施した。得られた多結晶質CBN塊体を高压セルから取り出し、酸(約10% HNO₃-90% H₂SO₄)で処理して接着性炭素を除去し、衝撃粉砕して粉末の形にした。60/80篩分を篩分けし、超音波水中で洗浄し、砥石試験のため空気乾燥した(試料X-7A)。

上記減圧焼成したPBN粉末の第二部分を硝酸で処理してHP/HT変換前に減圧焼成中に発生した炭素を除去した。形成された多結晶質CBN塊体(X-7B)を砥石試験のため上述した如く処理した。

上述したのと同じHP/HT変換および後変換処理を用いて、1580~1615℃で60~90分間減圧焼成したPBN粉末を用いてX-7C材料を得た。

要約に示した各工程に従ってCBNから作ったG-CBN研削材粒子を用いた研削砥石の試験では、多結晶の有効寿命中早くから引き抜きが生じたことを示した。出現したグリットは磨耗で崩れ、早期引き抜きを示した。これらの観察は、多結晶質グリットの性質と一致している。多結晶はミクロンの大きさのHBN粒子の変換と融合によって形成される。ミクロンの大きさの粒子界面での微細な欠陥による多結晶の磨耗は始め鋭い切削点であったところを丸めることになり、多結晶上に作用する力が、粒子のマクロ型の鋭い刃を再生する部分が生ずる前に結合部から粒子を引き抜くに充分なものとなつて来る。

従つて本発明の好ましい型式では、CBNが原材料であるとき、更に次の改変をする。工程(A)と(B)の間で、減圧焼成したCBN粉末を、単結晶触媒生長CBN 5~30容量%(好ましくは10~15容量%)の濃度で、5~150μ(好ま

実施例 4

実施例1および2と同じ方法で、実施例3からのグリットの60/80メッシュ面分をカップ型研削砥石の形で試験した。比較のため未成形P-CBN粉末(HP/HT変換PBN板を粉砕して作った)の60/80メッシュ試料(P-CBN-SUと称する)および実施例1での対照例と同じ対照例も試験した。結果を表4に示す。それらは磨削効果の明瞭を示し、値かな磨削が好ましいことを示した。

表 4

加工片	結晶名称	試験結果	
		00021n送り 研削比	相対研削比
U-2	対照	209	1.0
M-2	P-CBN-SU	388	1.8
M-2	X-7A	221	1.1
M-2	X-7B	378	1.8
M-2	X-7C	466	2.2
T-15	対照	75	1.0
T-15	P-CBN-SU	160	2.2
T-15	X-7A	110	1.5
T-15	X-7B	200	2.6
T-15	X-7C	240	3.2

を工程(B)に従つて変換し、炭素富含多結晶質CBNマトリックス中に埋め込まれた単結晶CBN粒子からなる凝結CBN塊体を生ぜしめる。

この改変の目的は多結晶研削性能を改良させるに当つて多結晶の破壊特性を有利に変えるため多結晶中に単結晶CBN粒子を混入することにある。

米国特許第3852078号明細書には、HBNをHP/HT処理前にCBNと混合するようにした結合CBN体が記載されているが、HBNの予備処理を要求していない。

実施例 5

凝結G-CBNグリットの製造

これらの実験で使用したCBN粉末は、カーボランダム・カンパニーの銘柄BPPであつた。それを1760~1770℃で55分間減圧焼成した。減圧は始め10⁻⁶~10⁻⁵mmHgであつた。そしてHBN粉末の表面無分解の結果として炭素

表面被覆により灰色外観となった。

次に減圧焼成した粉末を単結晶 CBN 添加剤と混合した。タンタル箔円板 2 およびチタン管 9 を有する第 2 図の高圧セルを用い、種々な混合物について一連の高圧・高温変換実験を行なった。試料はチタン管中で 20000 psi (137.9 kPa) で予備圧縮し、高圧装置中で、減圧焼成粉末の変換と融合をするのに充分な温度で 8 分間約 65~75 キロバールで処理した。

形成された複合塊体は、不透明黒色であり、単結晶 CBN 粒子が明瞭に見え、多結晶質 CBN マトリックス中に緊く組み込まれていた。大きな塊りを衝撃粉碎して粉末にし、篩分けし、超音波水浴で洗浄し、空気乾燥した。三つの実験の結果を表 5 に示す。

名称	表 5 凝結型層材			
	凝結体メッシュ シユ大きさ	単結晶メッシュ シユ大きさ	単結晶 細度%	単結晶/粒 子の平均数
X-7D2	60/80	140/170	90	3.2
X-7D1	60/80	200/230	20	6.4
X-7D3	60/80	270/325	30	26

	表 6	
	条件 No 1	条件 No 2
砥石速度 (m/秒)	20	20
テーブル速度 (m/分)	2.44	2.44
材料 (8片) 6.4×208mm ²	M-2	M-2
送り (mm)	0.050	0.076
材料除去速度 (mm ³ /分)	0.79	1.18

各条件での研削比 (砥石磨耗 1 容量に対する除去加工片の容量の比) 結果を各研削材について下表 7 に示す。

研削材	表 7			
	送り - 0.050mm		送り - 0.076mm	
	平均研削比	相対研削比	平均研削比	相対研削比
対照	170	1.0	84	1.0
X-7D1	205	1.2	90	1.4
X-7D2	195	1.2	76	1.2
X-7D3	255	1.5	110	1.7

全砥石を試験に続いて光学顕微鏡 (80 倍以下) で肉眼で試験した。実験した研削材の高さ

実施例 6

G - CBN の研削試験

実施例 5 の圧縮工程からの 60/80 メッシュ (250~180μ) 面分を M-2 工具鋼の乾式研削で試験した。対照例として、同じメッシュの大きの単結晶触媒生成 CBN (ゼネラル・エレクトリック・コムパニーの商標名ボラゾン CBN タイプ II として得られる) を同じ条件の下で試験した。

4 種の研削材の各々について二つずつ砥石を作り試験した。全ての研削砥石が、標準樹脂結合剤中で、18.75 容量% の細度で、60/80 CBN を含有する標準の 3 $\frac{3}{4}$ in の 11V9 フレーカップ型樹脂結合砥石であつた (米国特許第 3645706 号および第 3518068 号参照)。下記の条件下に乾式研削試験を行なった。

磨材には平坦部の発生は見られなかった。

G - CBN を原材料として用いるときの本発明の別の好ましい型式は、HP/HT 処理中に多結晶質 GBN 塊体中に耐火金属 (超耐熱金属) 混在物を混入することである。この改変の目的は単結晶 CBN の添加に対する理由と同じである (即ち研削砥石中の多結晶の保有率の改良および/または多結晶の破壊特性を改変する)。

この改変のため、工程 (A) と (B) の間で、或る量の一定の耐火金属粉末と減圧焼成 CBN 粉末を混合した。次に形成された混合物を工程 (B) によって変換し、酸素富含多結晶質 CBN マトリックス中に緊く組み込まれた耐火金属粉末粒子からなる凝結塊体を生じた。

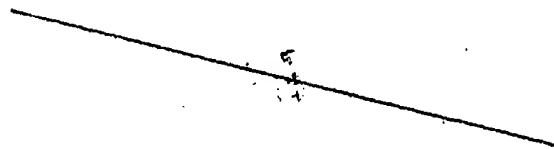
使用した耐火金属は GBN の変換または多結晶質 CBN マトリックスの焼結を妨害してはならない。好適な金属の例にはタンタル、モリブデンおよびタングステンがある。凝結体の割合は粒度および混在物の濃度によつて影響を受ける。

を得るため製品から金属混在物を浸出することによつて高圧に不規則な表面幾何学形状を得ることができる。かかる気孔および凹陥の数および大きさは、金属混在物の大きさおよび濃度によつて決る。この浸出工程は、回収した CBN 塊体を粉碎後、適切な試薬（例えばモリブデンに対しては $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、タンタルに対しては HNO_3/HF ）で行なうことができる。

実施例 7

カーボランダム・コムパニーから入手した CBN 粉末（HPP）を 55 分間、1760～1770℃で多くの別々の実験で高圧焼成した。焼成後、始め白い粉末が遊離酸素表面被覆により灰色外観を有していた。

次に高圧焼成粉末を下表に示す各種耐化金属粉末と混合した。



在物を有していた。

モリブデン 12.8 容積%およびタンタル 23.9 容積%となるに充分な量を作り、衝撃粉碎して粉末にし、割分けし砥石試験評価のためのグリッブを得た。粉碎および割分け後、下表 9 に示す試験のため選択した大きさ面分から酸処理（モリブデンに対して $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ およびタンタル混在物に対して HNO_3/HF ）で金属混在物を除去した。粉末はニッケル被覆した。

表 9

試料名称	メッシュの大きさ	種 類		破砕程度 容積%
		容積%	金属	
X-7DM	40/60	12.8	Mo	23.9
X-7DM	40/60	12.8	Mo	38.9
X-7DM	40/60	12.8	Mo	59.6
X-7DM	60/80	12.8	Mo	59.8
X-7DT	40/60	23.9	Ta	60.1

表 8

耐火金属	メッシュ大きさ	濃 度	
		重量%	容積%
モリブデン	150/325 (106/45μ)	20	8.2
		30	12.8
		40	18.5
タングステン	100/200 (150/75μ)	65	25.1
		80	41.9
タンタル	150/325 (106/45μ)	60	23.9
		75	38.6

第 1 図および第 2 図に示した高圧セルを用いて上記混合物の試料について一連の HP/HT 変換実験を行なった。第 1 図の型のセルを用いたとき、試料をセル中に入れ、高圧焼成した粉末の変換および融合をするに充分な温度で 8 分間 65～70 キロバールで高圧装置を作動させた。第 2 図の型のセルを用いたとき、試料は HP/HT 変換する前にチタン管中で約 20000 psi (138 MPa) で予備圧縮した。形成された複合塊体は不透明であり、多結晶質 CBN マトリックス中にばらばらの島として明瞭に見える金属混

単結晶 CBN または耐火金属と高圧焼成 CBN の混合物を用いて得られた結果から、CBN の変換または焼結を妨害しない他の粉末材料が改良された破砕特性を有する凝結研削材 CBN 塊体を得るために使用しうることが判る。変換および焼結を妨害しないことが判つた材料の例に、炭化タングステン、炭化チタン、炭化硼素、および炭化ケイ素がある。かかる混合物に不適当な材料の例にマンガン、硼化マンガン、およびニッケルがある。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図～第 4 図は米国特許第 2947611 号、第 2941241 号および第 2941248 号明細書に記載されている如き高圧高温装置内で使用する反応帯域粗立体（即ちセル）の各種断面形状を示し、第 5 図は本発明の好ましい実施態様の典型的な凝結立方晶強化硼素研削材粒

第一熱圧縮強化硼素プラグ、6は炭素プラグ、
13は第二熱圧縮強化硼素プラグ、10は端プ
ラグ、11は金属箔ラップ、12はラップ、14
は第一熱圧縮強化硼素プラグ、15は第二熱圧
縮強化硼素プラグ。

特許出願人 ゼネラル・エレクトリック・
 カンパニー

代 理 人 安 達 光 雄

 安 達 智

図面の浄書(内容に変更なし)

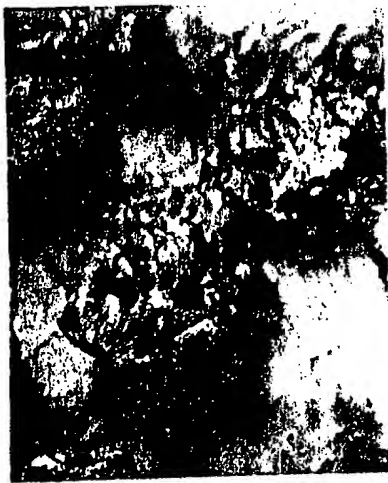
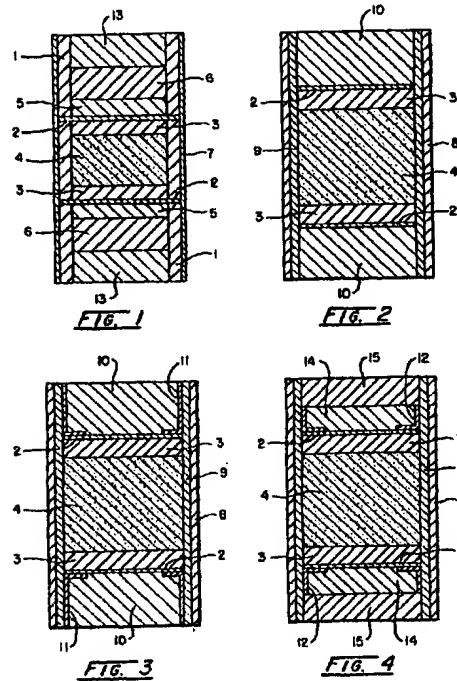


FIG. 5

手続補正書

昭和55年 6月 5日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示 昭和55年特許願中53467号
2. 発明の名称
触媒の不存在下に粉末六方晶窒化硼素から
立方晶窒化硼素を製造する方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

~~特許権者~~

~~発明者~~ 名称 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 大阪市西区江戸堀1丁目22番32号

(電話) 441-1816・444-4530

氏 名 (5869) 安 達 光 雄

昭和55年
6月5日

5. 補正の対象
明細書
図面

6. 補正の内容
明細書及び図面を添書(内容に変更なし)
7. 添付書類目録
 - 1) 明細書(添書1枚) 1通
 - 2) 図面(添書1枚) 1通